

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年6月24日 (24.06.2004)

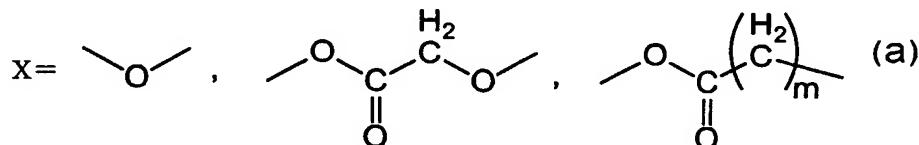
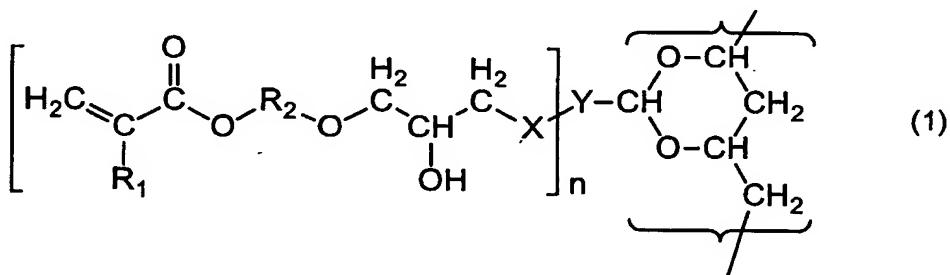
PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/052947 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 8/28,
299/00, C07C 69/54, 69/734, G03F 7/038
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014467
- (22) 国際出願日: 2003年11月13日 (13.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-358263
2002年12月10日 (10.12.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋合成工業株式会社 (TOYO GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典 1603番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 聖悟 (YAMADA, Seigo) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典 1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 高野 和浩 (TAKANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒270-1609 千葉県
- (74) 代理人: 栗原 浩之 (KURIHARA, Hiroyuki); 〒150-0012 東京都渋谷区広尾1丁目3番15号 岩崎ビル7F 栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 國際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL PHOTOSENSITIVE RESIN BASED ON SAPONIFIED POLYVINYL ACETATE, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD OF FORMING AQUEOUS GEL FROM THE SAME, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規なポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂、感光性樹脂組成物及びそれを用いた含水ゲルの形成方法並びに化合物



(57) Abstract: A photosensitive resin which is a material having excellent storage stability, having an affinity for and miscibility with various compounds and high sensitivity, and capable of solidifying even when it contains water, and which gives a cured article having high sensitivity and excellent flexibility and can be evenly solidified even when it has a high water content; a photosensitive resin composition; and a novel compound. The photosensitive resin based on a saponified polyvinyl acetate has a structural unit represented by the following general formula (1): (1) wherein R₁ represents hydrogen or methyl; R₂ represents C₂₋₁₀ linear or branched alkylene; n is an integer of 1 to 3; X represents (a) m is an integer of 0 to 6; and Y represents an aromatic ring or a single bond.

[締葉有]

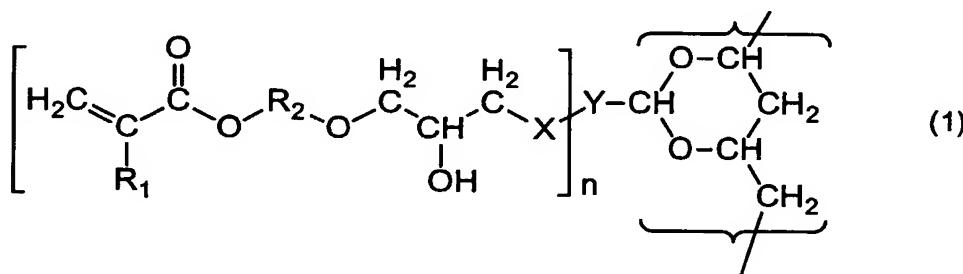
WO 2004/052947 A1



(57) 要約:

保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても固化可能な材料であり、硬化物の感度が高く、可撓性に優れ、高含水率においても均一固化が可能な感光性樹脂および感光性樹脂組成物並びに新規化合物を提供する。

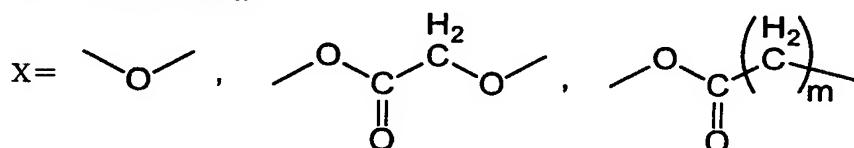
下記一般式(1)に示される構成単位を有するポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂である。



$R_1 = H, Me$

$R_2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

$n = 1 \sim 3$ までの整数



$m = 0 \sim 6$ までの整数

$Y =$ 芳香族環または単結合

明細書

新規なポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂、感光性樹脂組成物及びそれを用いた
含水ゲルの形成方法並びに化合物

5

技術分野

本発明は、光硬化性塗膜または光硬化性含水ゲルの形成、もしくは水性現像液を用いたパターン形成に用いる、新規なポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂および感光性樹脂組成物並びに新規化合物に関する。

10

背景技術

近年、廃水処理や診断薬といった分野において、酵素や菌体を非加熱で固定する優れた方法として、光硬化性樹脂を用いた方法が認知されつつあり、PVA-SbQが一部に適用されている（特公平8-23545号公報及び特開平2-21540555号公報）。

このPVA-SbQ樹脂は、安定性、安全性に優れており、様々な用途に適用されているが、化合物の構造上カチオン性の部位を持っているため、酵素、菌体の固定において混合溶解可能な化合物の範囲が限定される欠点がある。

さらに、PVA-SbQ樹脂は、乾燥不充分で水を多く含んだ状態では、感度が極端に低下する欠点を持っているため、乾燥工程を入れられない化合物を含水状態のまま固定したい場合には十分な硬化性が得られず、適用に問題があった。

ここで、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶解性を持つ材料として、本発明者らが開発した特定の構造を有する光重合型のポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂がある（特開2000-181062号公報）。

しかしながら、特開2000-181062号公報の感光性樹脂及び組成物は、水溶液を塗布、乾燥後、パターン露光及び現像を行なう、いわゆるフォトレジストとしては、非常に優れたものであるが、高含水のまま光硬化によりゲルを形成する感光性ゲル化剤としては、感度が十分とは言えず、より高感度な感光性樹脂および感光性樹脂組成物が望まれていた。

なお、この特開2000-181062号公報に類似するものとしてポリ酢酸ビニル鹼化物にビニル性不飽和結合フラグメントをペンドントさせた、いわゆる重合型感光性樹脂で、フォトレジストとしてパターン形成を目的とするものが幾つか公開されている（国際公開WO97/33202号パンフレット）が、ゲル⁵を形成する感光性ゲル化剤としては、感度が十分とは言えない点では同様である。
。

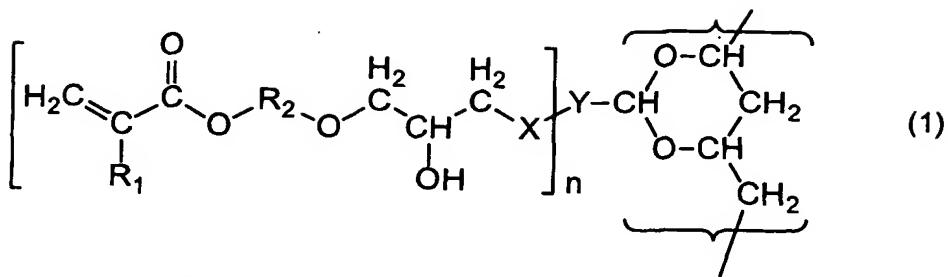
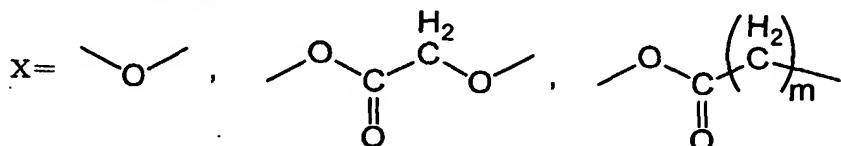
また、これらの文献においてポリ酢酸ビニル鹼化物にペンドントさせた分子鎖と類似する分子構造を一部に含む（メタ）アクリル酸誘導体も報告されている（特開2001-58972号公報及び特開平11-327139号公報）。しか¹⁰しながら、これらの文献においても水溶性または水を含有する組成物に利用できるという記述は無く、記載例においても水溶性は認められないものである。

発明の開示

本発明は、このような事情に鑑み、保存安定性に優れ、様々な化合物に対して¹⁵の親和性、混合溶解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても固化可能な材料であり、硬化物の感度が高く、可撓性に優れ、高含水率においても均一固化が可能な感光性樹脂および感光性樹脂組成物並びに新規化合物を提供することを課題とする。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式²⁰（1）に示される構成単位を有するポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂が、硬化物の感度が高く、可撓性に優れ、高含水率においても均一固化が可能であることを知見し、本発明を完成するに至った。

本発明の第1の態様は、下記一般式（1）に示される構成単位を有することを特徴とするポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂にある。

 $R_1 = H, Me$ $R_2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基 $n = 1 \sim 3$ までの整数 $m = 0 \sim 6$ までの整数 $Y =$ 芳香族環または単結合

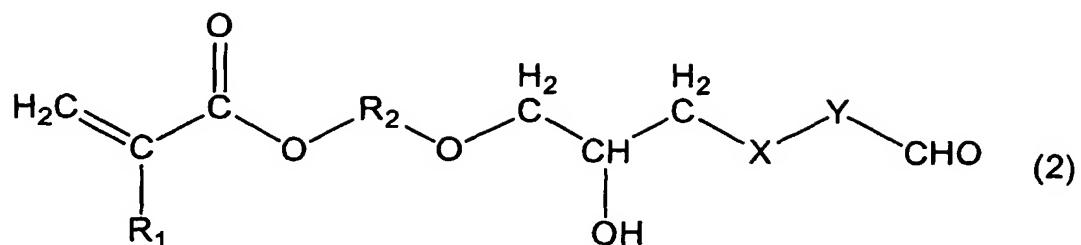
本発明の第2の態様は、第1の態様の感光性樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

本発明の第3の態様は、第2の態様において、さらに光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

5 本発明の第4の態様は、第2または3の態様において、溶媒として水を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

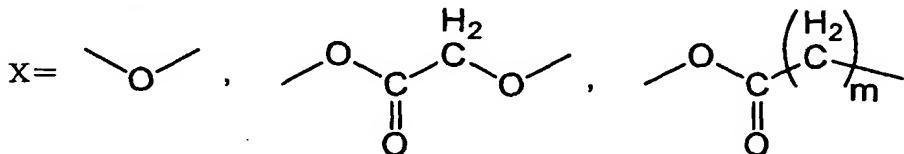
本発明の第5の態様は、第2~4の何れかの態様の感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法にある。

10 本発明の第6の態様は、下記一般式(2)に示されることを特徴とする化合物にある。



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{Me}$

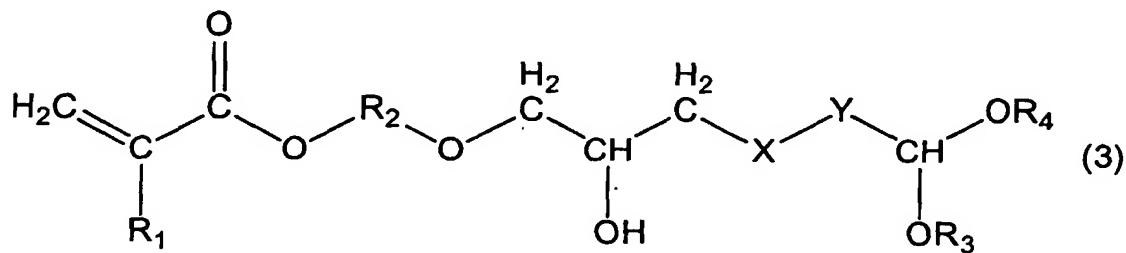
$\text{R}_2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m = 0 \sim 6$ までの整数

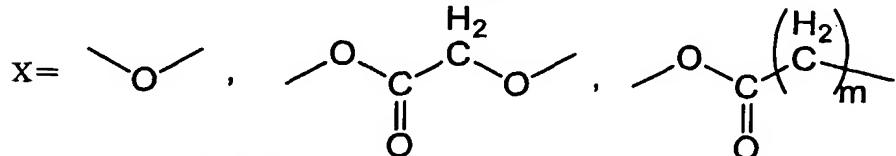
$\text{Y} =$ 芳香族環または単結合

本発明の第7の態様は、下記一般式(3)に示されることを特徴とする化合物にある。



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{Me}$

$\text{R}_2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m = 0 \sim 6$ までの整数

$\text{Y} =$ 芳香族環または単結合

$\text{R}_3, \text{R}_4 =$ それぞれ独立にC1~C3までのアルキル基

図面の簡単な説明

- 5 第1図は、実施例1の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果を示す図である。

第2図は、実施例1の¹H-NMRの測定結果を示す図である。

第3図は、実施例1のIRの測定結果を示す図である。

本発明を実施するための最良の形態

5 本発明の一般式(1)で示される構成単位を有する感光性樹脂は、一般式(2)
10 または(3)に示される化合物をポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化させることで得ることができる。

なお、一般式(1)で示される構成単位を有する感光性樹脂は、アルデヒド基を持つカルボン酸化合物、アルデヒド基を持つフェノール類またはそれらのアセタール化物をポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化し、そのカルボン酸基、フェノール性水酸基にヒドロキシアルキルアクリレートグリシジルエーテルを付加させることでも合成可能である。

15 本発明に用いることができるポリ酢酸ビニル鹼化物は、特に制限はないが、重合度は200～5000の範囲が好ましい。重合度が200より小さい場合、十分な塗膜強度が得られず、5000より大きい場合、溶液粘度が高くなり過ぎ取扱いが難しくなる。

鹼化度は60%以上、より好ましくは70%以上のものが好適である。鹼化度が60%未満では十分な水溶性が得られない。

上記ポリ酢酸ビニル鹼化物には、現像性調節、レジスト物性向上の目的で他のビニルモノマーを共重合したもの、親水性基変性、親油性基変性、末端変性、カチオン変性、アニオン変性等、変性ポリ酢酸ビニル鹼化物も適用可能である。

20 一般式(2)及び(3)の化合物は、ヒドロキシアルキルアクリレートグリシジルエーテルとアルデヒド基を持つカルボン酸化合物またはそのアセタール化物の付加反応、ヒドロキシアルキルアクリレートグリシジルエーテルとアルデヒド基を持つフェノール類またはそのアセタール化物の付加反応によって得ることが出来る。その反応は、特開昭60-222442号公報等に記載された公知の反応と同様である。

この他にも、エポキシ基を持つアルデヒドまたはそのアセタール化物とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの付加反応、あるいは、アルデヒド基を持つカ

ルボン酸化合物またはそのアセタール化物、もしくはアルデヒド基を持つフェノール類またはそのアセタール化物と、ヒドロキシアルキルグリシジルエーテルの付加反応生成物とアルキル（メタ）アクリレートのエステル交換反応等によっても得ることができるが、上述したヒドロキシアルキルアクリレートグリシジルエーテルを用いる方法が、容易かつ高収率、高品質な生成物が得られるので、最も好ましい。

このヒドロキシアルキルアクリレートグリシジルエーテルを用いる方法の反応は、通常、反応基質に熱、または触媒もしくはその併用により進行させることが出来る。必要に応じて反応系に溶媒を加えてもよく、副反応抑制の目的で重合禁止剤を加えてよい。

反応に使用する溶媒は特に制限はないが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロレン、テトラクロレン等のハログン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール

ルジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレン
グリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、
プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール
モノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルア
セテート等のプロピレングリコールエーテルアセテート類、ジメチルスルホキシ
ド、スルホラン等の硫黄系溶剤、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド
、ジメチルアセトアミド等のアミド類、およびそれらの混合物が挙げられる。
5

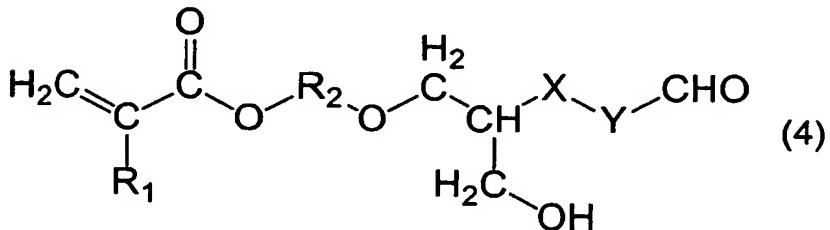
反応に使用する触媒にも制限はないが、一例として、酸触媒としては、硫酸、
リン酸、過塩素酸等の無機酸、BF₃等のルイス酸、メタンスルホン酸、ベンゼ
10 ヌスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機
スルホン酸が挙げられる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、テトラメチ
ルエチレンジアミン、トリブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジメチル
ベンジルアミン、ピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン等の3級ア
ミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロミ
15 ド、テトラエチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムプロミド等
の4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のリ
ン化合物が挙げられる。なお、ピリジン、トリエチルアミン等の液状触媒を溶剤
として使用することもできる。

適用可能な重合禁止剤にも特に制限はないが、一例として、フェノール、アル
20 キルフェノール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、ハイドロ
キノンモノメチルエーテル、N-アルキル-N-ニトロソアニリン、N-ニトロ
ソーフェニルヒドロキシルアミン塩、フェノチアジン、2, 2, 6, 6-テトラ
メチルピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロ
キシピペリジン-1-オキシル、p-メトキシフェノール等が挙げられる。なか
25 でも、ポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化させる際、水溶性が求められるため
、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルが
最も好ましい。

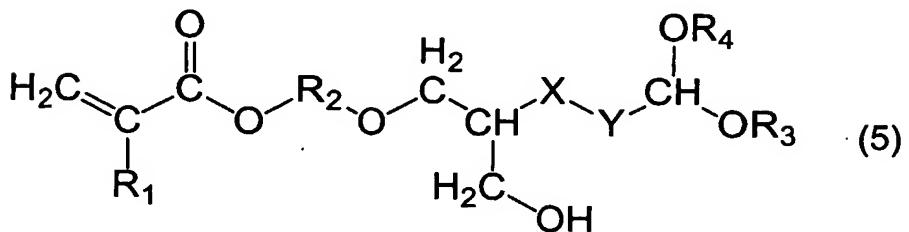
反応後、溶媒、触媒および重合禁止剤は、必要に応じて除去してもよいが、除
去せずにそのままポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化させる反応に用いてもか

まわない。

なお、これらの合成法において、下記一般式（4）又は（5）に相当する化合物が、副反応生成物として少量生成する場合がある。これらは、分離精製してもよいが、一般的に実用上の問題を生じることではなく、そのまま使用してかまわな
5 い。



(式中の記号は上記式（2）と同様である。)



(式中の記号は上記式（3）と同様である。)

また、一般式（2）または（3）に示されるアルデヒド又はアセタール化合物は、これ自体新規であり、他の用途への利用も考えられる。

10 一般式（2）または（3）で示される化合物をポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化して一般式（1）で示される構成単位を有する感光性樹脂を得る反応は、通常、溶液中で熱、または酸触媒もしくはその併用で行われる。なお、その際に副反応抑制の目的で重合禁止剤を加えてもよい。溶液を構成する溶媒は特に制限はないが、ポリ酢酸ビニル鹼化物が溶解する組成が好ましい。一例として、水、
15 エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等のエチレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール

モノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレングリコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエーテル類、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびそれらの混合物、2-プロパンール等が挙げられる。なかでも水が安全で好ましいが、作業上、高沸点溶剤が必要な場合、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、N-メチルピロリドンを水と混合、もしくは単独で使用することが好ましい。

反応に使用する酸触媒に制限はないが、一例として、硫酸、リン酸、硝酸、過塩素酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等の有機カルボン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸が挙げられる。

反応後、これらの酸は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、有機アミン等のアルカリ化合物もしくはその溶液で中和するか、あるいは塩基性イオン交換樹脂を用いて取り除くことが好ましい。

反応温度はペンダントする化合物の種類、および酸触媒の種類、濃度に大きく依存するが、通常、室温から100°Cの範囲が好適に用いられる。

一般式(2)または(3)で示される化合物をポリ酢酸ビニル鹼化物にアセタール化する反応に際して、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニカルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアル

デヒド、o-ベンズアルデヒドスルホン酸又はその塩、ベンズアルデヒド-2, 4-ジスルホン酸又はその塩などのアルデヒド類もしくはこれらのアセタール化物を同時に反応させることもできる。

ポリ酢酸ビニル鹼化物に対する一般式(2)または(3)で示される化合物の化合物導入率は、化合物の種類で異なるが、酢酸ビニル単量体ユニットに対し0.02~20mol 1%の範囲が好ましい。より好ましくは0.1~5mol 1%である。導入率が多すぎれば現像性の低下をもたらし、低すぎれば十分な感度が得られず、塗膜強度も低下し、また、含水ゲルを形成することも困難になる。

本発明の上記一般式(1)に示される構成単位を有する感光性樹脂は、感光性樹脂組成物に用いることができる。本発明の感光性樹脂を用いて本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、光架橋反応を促進させる目的で、光重合開始剤、光増感剤を混合することが望ましい。これらの化合物は溶剤に溶解、もしくは分散した状態で感光性樹脂に混合するか、感光性樹脂に対し化学的に結合させてもかまわない。組成物中に光重合開始剤を溶解、もしくは分散させる場合、光重合開始剤の量は感光性樹脂に対して通常0.1~30重量%、好ましくは1~10重量%とする。適用される光重合開始剤、光増感剤に特に制限はないが、一例として、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニル

イミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体類、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9,10-フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等、アクリジン誘導体、ビスマルフォスフィンオキサイド、およびこれらの混合物等が挙げられる。

これらの開始剤に加え、促進剤等を添加することもできる。これらの例として、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

また、本発明の感光性樹脂組成物には、感度、コントラストの増加、硬化物物性向上の目的で、重合性モノマーを添加することも可能である。一例として、ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレン基の数が2~14のもの)、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリエタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリエタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリエタクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラエタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレ

ン基の数が2～14のもの)、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(プロピレン基の数が2～14のもの)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジメタクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジアクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジメタクリレート、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物(β-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレート等)とのエステル化物、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル(アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル等)などが挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物には、他の成分として、重合禁止剤、可塑剤、顔料、染料、消泡剤、カップリング剤等、従来公知のものを必要に応じて配合できる。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は溶媒として水を含有することが好ましい。水以外の溶剤を用いて合成された感光性樹脂から、本発明の感光性樹脂組成物を構成する場合、単に水で希釈するのみでもよいが、溜去による溶剤置換、または乾燥固化後に水溶解、あるいは、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルといった非極性溶剤に投入し固形分を析出分離後、水に再溶解させてもかまわない。

上記本発明の感光性樹脂組成物は、低濃度状態でも高感度であるため、例えば、固形分濃度0.5～50%、好ましくは1%以上の低濃度水溶液としても光重合反応することにより、含水ゲルを形成することができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を混合することができる。この場合は、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含有する感光性樹脂組成物を光硬化させることにより、各種の薬効成分、酵素、菌体等を包含した含水ゲルを形成することができる。勿論、本発明の感光性樹脂組成物から含水ゲルを形成した後に、各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させてもよい。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、通常のレジスト組成物と同様にパターニングすることができる。それゆえ、本発明の感光性樹脂組成物に機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を混合したもの、または本発明の感光性樹脂組成物から含水ゲルを形成した後に機能を形成する各種の薬効成分、酵素、菌体等を含浸させたものを、フォトリソグラフィーによりパターニングすることも可能である。勿論、通常のフォトレジストとして使用することもできる。

本発明の感光性樹脂組成物をフォトパターニングに用いる場合、現像方法は、スプレー式、パドル式、浸漬式等、いずれも可能であるが、残渣の少ないスプレー式が好ましい。必要に応じて、超音波等を照射することもできる。

なお、現像液は中性の水が好ましいが、弱酸性、弱アルカリ性であってもかまわない。現像性補助の目的で有機溶剤、界面活性剤、消泡剤等を添加することも可能である。

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、この感光性樹脂を用いて構成される感光性樹脂組成物の種類、使用目的によって異なるため、あくまで例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。

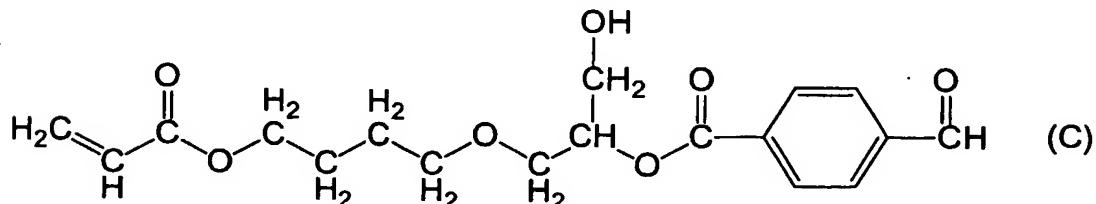
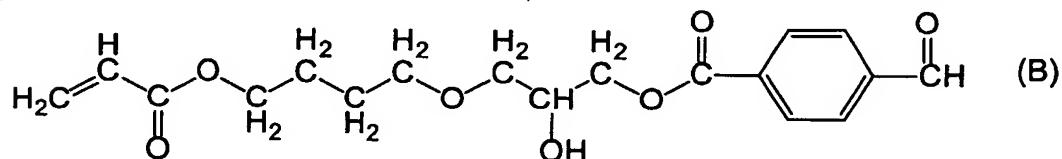
(実施例 1)

4-ヒドロキシブチラクリレートグリシジルエーテル（日本化成（株）製品
4HBAGE) 45 g とテレフタルアルデヒド酸 60 g、重合禁止剤として p-メトキシフェノール 0.2 g、および触媒として N, N-ジメチル-4-アミノピリジン 1.4 g を反応容器に入れ、85°C の湯浴中で 9 時間攪拌し赤褐色粘稠性溶液を得た。4-ヒドロキシブチラクリレートグリシジルエーテルの反応率は 92% であった。

この溶液 100 g に 5 w t % 炭酸ナトリウム水溶液 100 g を加え、1 時間攪拌した後、抽出溶媒としてトルエン 250 g を加え抽出した。このトルエン層をエバポレーターにより濃縮し、赤褐色粘稠性液体（A）を得た。

得られた、赤褐色粘稠性液体（A）を、高速液体クロマトグラフィー、¹ H-NMR、IR によって分析した。高速液体クロマトグラフィーの測定条件は、カラム：SUPERIOREX ODS（資生堂（株）製）size φ 4.6 mm × 250 mm、溶離液：CH₃CN : 0.1 w t % リン酸水（40 : 60 vol %）、流量：1.0 ml/min、カラム温度：35.0°C、検出器：MD-910（日本分光（株）製）、検出波長：203 nm である。¹ H-NMR は JNM-AL400（日本電子（株）製）を用い、試料を TMS 含有 CDCl₃ に溶解し測定した。IR は FT/IR-410（日本分光（株）製）を用い、KBr 錠剤法により測定した。

この粘稠性液体の高速液体クロマトグラフィーによる分析結果を図 1 に、¹ H-NMR の測定結果を図 2 に、IR の測定結果を図 3 に示す。これらの結果より、この溶液は一般式（2）で示される化合物に相当する下記化合物（B）の他、一般式（4）で示される化合物に相当する下記化合物（C）と推定される異性体を含んでおり、その比は化合物（B）/化合物（C）=80/20 と判断される。



20 (実施例 2)

重合度 1700、鹼化率 88% のポリ酢酸ビニル鹼化物（日本合成工業（株）

5 製品 EG-30) 50 g を精製水 430 g に分散させた後、90°Cまで昇温して溶解させた。この溶液を 60°Cまで冷却した後、触媒としてリン酸 3.0 g、実施例 1 で得られた赤褐色粘稠性液体 (A) 4.2 g、溶媒として 2-プロパノール 59 g および重合禁止剤として 2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル (旭電化工業 (株) 製品 アデカスタブ LA-7 RD) 13.6 mg を加え、60°Cで 7 時間攪拌した。得られた粘稠性溶液を 45°Cまで冷却した後、塩基性イオン交換樹脂 (三菱化学 (株) 製品 ダイヤイオン WA 20) 44 g を加え 2 時間攪拌した。pH が中性であることを確認した後、室温に冷却し、400 メッシュの紗を用いてイオン交換樹脂を濾別、粘稠性樹脂溶液を得た。

10 この溶液に光重合開始剤として、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製品 Irgacure 2959) を溶液中の樹脂分に対し 3 重量% 添加し感光性樹脂組成物を得た。

15 この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表 1 の濃度に希釈し、それぞれを試験管に入れ、密栓した状態で、照度 380 mW/cm² のメタルハライドランプ UV 照射機にて、2.8 秒間 UV 照射を行った後、試験管を直立させて栓を空け、重さ 5.5 g の鉄球を液面に置いて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。結果を表 1 に示す。

20 【表 1】

固形分濃度	1 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %
鉄球状態	沈降	保持	保持	保持	保持	保持

(実施例 3)

重合度 3000、鹼化率 88% のポリ酢酸ビニル鹼化物 (日本合成工業 (株) 製品 OKS-9101) 37 g を精製水 464 g に分散させた後、90°Cまで昇温して溶解させた。この溶液を 60°Cまで冷却した後、触媒としてリン酸 3.5 g、実施例 1 で得られた赤褐色粘稠性液体 (A) 2.9 g、溶媒として 2-プロパノール 116 g および重合禁止剤として 2,2,6,6-テトラメチル-4-

ヒドロキシピペリジン-1-オキシル（旭電化工業（株）製品 アデカスタブLA-7RD）15.6mgを加え、60°Cで7時間攪拌した。得られた粘稠性溶液を45°Cまで冷却した後塩基性イオン交換樹脂（三菱化学（株）製品 ダイヤイオンWA20）50gを加え2時間攪拌した。pHが中性であることを確認した後、室温に冷却し、400メッシュの紗を用いてイオン交換樹脂を濾別、粘稠性樹脂溶液を得た。

この溶液に光重合開始剤として、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製品 Irgacure 2959）を溶液中の樹脂分に対し3重量%添加し感光性樹脂組成物を得た。

この感光性樹脂組成物水溶液を水にて表2の濃度に希釈し、実施例2と同様の条件にて、鉄球の沈降・保持により硬化性を比較評価した。結果を表2に示す。

【表2】

固形分濃度	1%	2%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	保持	保持	保持	保持	保持	保持

(比較例1)

PVA-SbQ樹脂（東洋合成工業（株）製品 SPP-H-13 重合度1700）を水にて表3の濃度に希釈し、実施例2と同様の方法により、硬化性を評価した。結果を表3に示す。

【表3】

固形分濃度	1%	2%	4%	6%	8%	10%
鉄球状態	沈降	沈降	沈降	沈降	保持	保持

表1～3に示すように、実施例2では固形分濃度が2%、実施例3では固形分濃度が1%と低濃度水溶液であっても強固で均一な含水ゲルであり、鉄球を保持することができた。一方、比較例1では固形分濃度8%と、実施例と比べて高濃度の水溶液としないと鉄球を保持することができなかつた。

(実施例4)

重合度1700、鹼化率88%のポリ酢酸ビニル鹼化物（日本合成工業（株）

5 製品 商品名 E G - 3 0) 5 0 g を精製水 3 5 4 g に分散させた後、 9 0 °C まで
昇温して溶解させた。この溶液を 6 0 °C まで冷却した後、触媒としてリン酸 3.
2 g 、実施例 1 で得られた赤褐色粘稠性液体 (A) を 6. 2 g 、溶媒として 2 -
プロパノール 1 5 2 g および重合禁止剤として 2, 2, 6, 6 - テトラメチル -
4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシル (旭電化工業 (株) 製品 アデカスタ
ブ L A - 7 R D) 1 4. 1 m g を加え、 6 0 °C で 7 時間攪拌した。得られた透明
な粘稠性溶液を 4 5 °C まで冷却した後、塩基性イオン交換樹脂 (三菱化学 (株))
10 製品 ダイヤイオン WA 2 0) 4 7 g を加え 2 時間攪拌した。 pH が中性である
ことを確認した後、 4 0 0 メッシュの紗を用いてイオン交換樹脂を濾別、透明な
粘稠性樹脂溶液を得た。

15 この溶液に光重合開始剤として、 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フ
ェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (チバ・スペ
シャルティ・ケミカルズ (株) 製品 I r g a c u r e 2 9 5 9) を溶液中の樹
脂分に対し 3 重量 % 添加し感光性樹脂組成物を得た。

20 この感光性樹脂組成物をブレードコーナーで、ガラス基板上に全面塗布、 8 0
°C のクリーンオープンで 5 分間乾燥した後、室温まで冷却、所定のパターンを備
えたマスクを介し、照度 4. 0 mW / cm² の超高圧水銀灯で 5 0 0 mJ / cm
² の紫外線を照射した。続いてイオン交換水で 3 0 秒間スプレー現像し、目的の
パターンを得た。パターンの膜厚は 1. 0 μm 、解像度は 1 0 μm であり、感度
はウグラステップタブレットで 5 段であった。

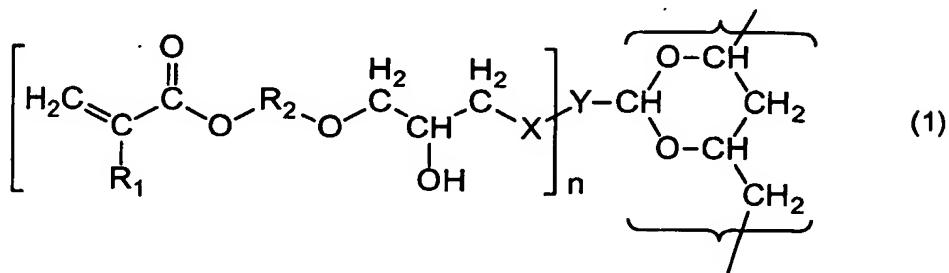
産業上の利用可能性

25 本発明によれば、保存安定性に優れ、様々な化合物に対しての親和性、混合溶
解性を持ち、かつ高感度で含水状態においても固化可能な材料であり、硬化物の
感度が高く、可撓性に優れ、高含水率においても均一固化が可能な感光性樹脂お
よび感光性樹脂組成物並びに新規化合物を提供することができる。この本発明の
感光性樹脂および感光性樹脂組成物は、例えば、水溶液の固化に適用した場合には、低濃度でも強固で均一なゲルを形成できるものとして、また、フォトポター
ニングに適用した場合には、高感度、高解像度な水溶性レジストとして、新規か

つ有用なものである。

請 求 の 節 開

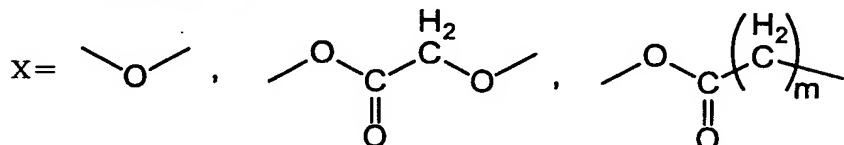
1. 下記一般式（1）に示される構成単位を有することを特徴とするポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂。



$R_1 = H, Me$

R₂=炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

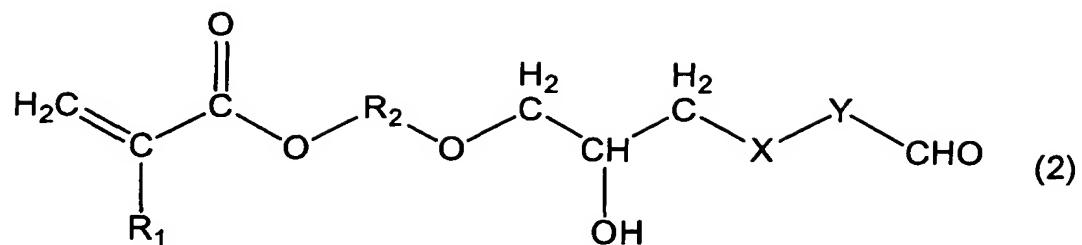
$n=1 \sim 3$ までの整数



$m=0 \sim 6$ までの整数

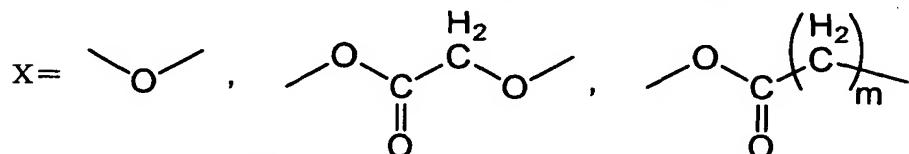
Y=芳香族環または単結合

2. 請求の範囲 1 の感光性樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
 3. 請求の範囲 2 において、さらに光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
 - 10 4. 請求の範囲 2 または 3 において、溶媒として水を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
 5. 請求の範囲 2 ~ 4 の何れかの感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。
 6. 下記一般式 (2) に示されることを特徴とする化合物。



R₁=H, Me

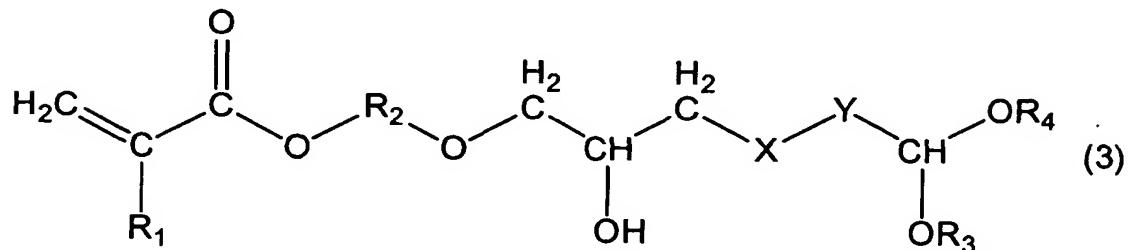
R₂=炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m=0 \sim 6$ までの整数

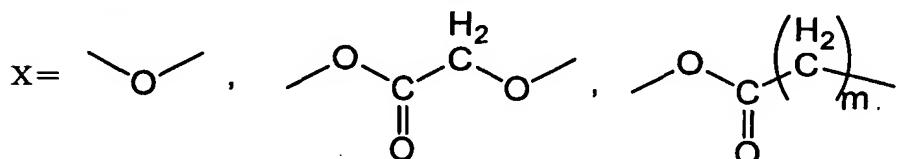
Y=芳香族環または単結合

7. 下記一般式 (3) に示されることを特徴とする化合物。



$R_1 = H, Me$

R_2 =炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m=0 \sim 6$ までの整数

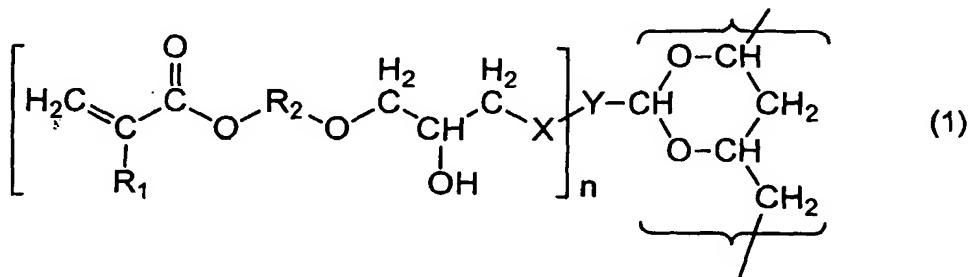
Y=芳香族環または単結合

R_3, R_4 =それぞれ独立にC1~C3までのアルキル基

補正書の請求の範囲

補正書の請求の範囲 [2004年4月22日(22.04.04)国際事務局受理:出願
当初の請求の範囲1、6及び7は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

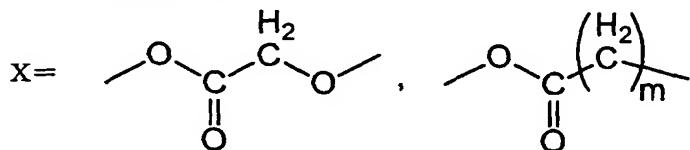
1. (補正後) 下記一般式(1)に示される構成単位を有することを特徴と
5 するポリ酢酸ビニル鹼化物系感光性樹脂。



$R_1 = H, Me$

$R_2 =$ 炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基

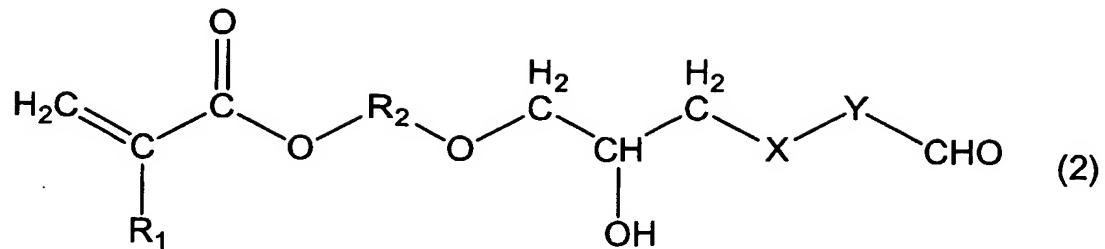
$n = 1 \sim 3$ までの整数



$m = 0 \sim 6$ までの整数

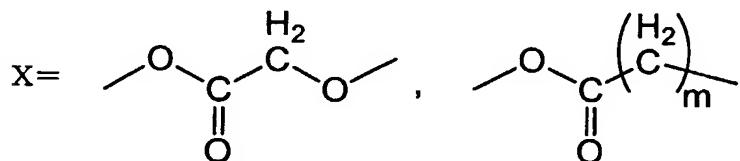
$Y =$ 芳香族環または単結合

2. 請求の範囲1の感光性樹脂を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
3. 請求の範囲2において、さらに光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- 10 4. 請求の範囲2または3において、溶媒として水を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
5. 請求の範囲2~4の何れかの感光性樹脂組成物を用い、光重合反応することにより含水ゲルを得ることを特徴とする含水ゲルの形成方法。
6. (補正後) 下記一般式(2)に示されることを特徴とする化合物。



$R_1 = H, Me$

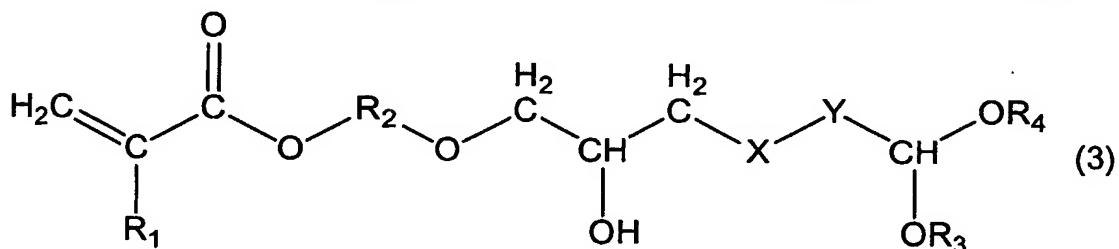
R₂=炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m=0 \sim 6$ までの整数

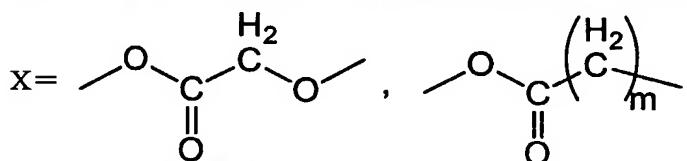
Y=芳香族環または単結合

7. (補正後) 下記一般式 (3) に示されることを特徴とする化合物。



$R_1 = H, Me$

R₂=炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基



$m=0 \sim 6$ までの整数

Y=芳香族環または単結合

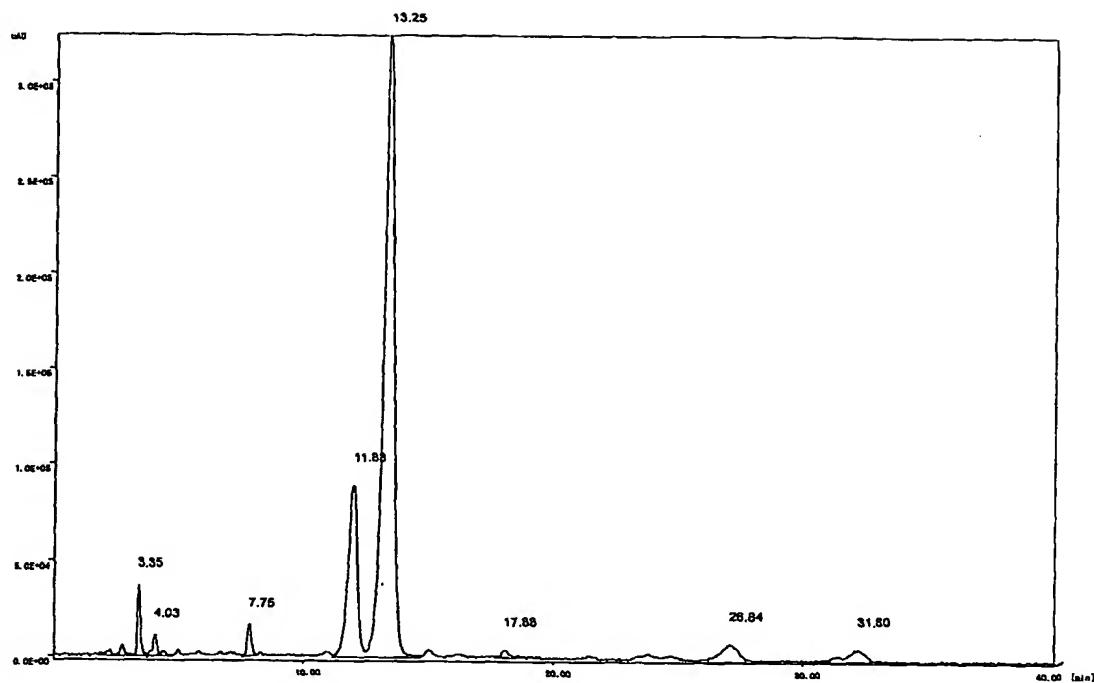
R_3, R_4 = それぞれ独立に C1 ~ C3までのアルキル基

条約19条に基づく説明書

請求の範囲第1項、第6項及び第7項は、Xからー〇ーを削除した。

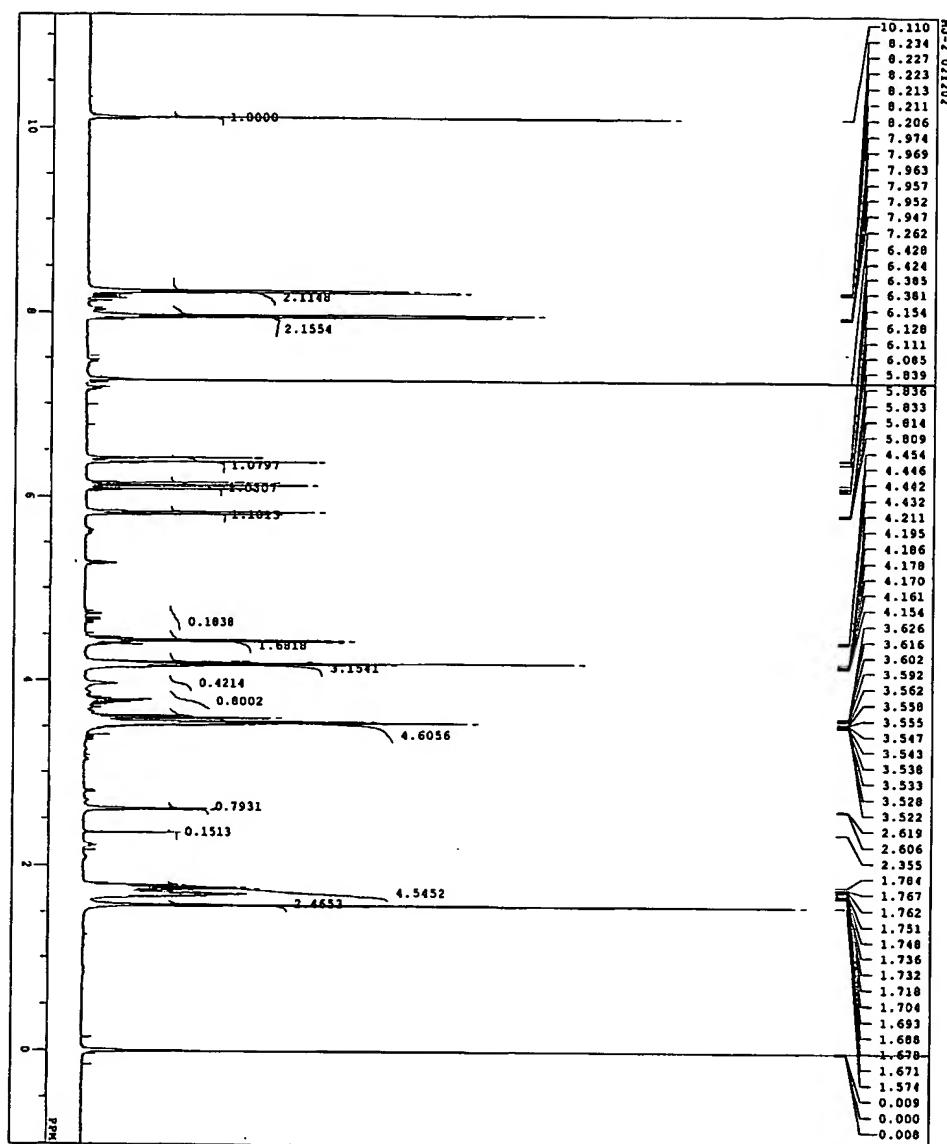
1/3

第1図



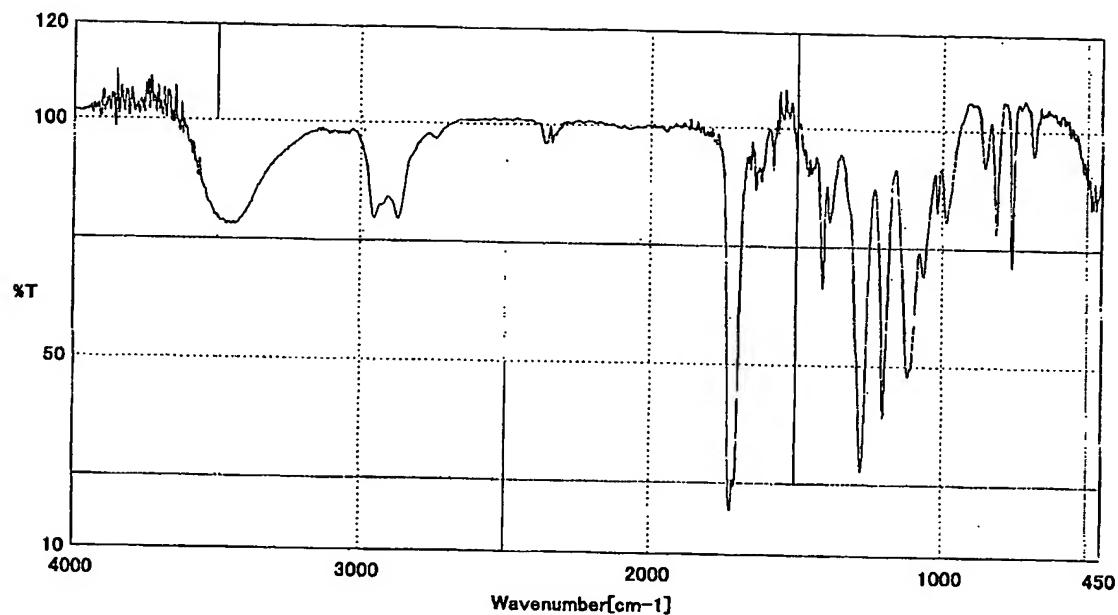
2/3

第2図



3/3

第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F8/28, C08F299/00, C07C69/54, C07C69/734, G03F7/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/28, C08F299/00, C07C69/54, C07C69/734, G03F7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L), CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 726486 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 1996 (14.08.96), Claims; page 27 & JP 9-152509 A Claims; page 20 & US 5747121 A	1-5
A	JP 8-99968 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 April, 1996 (16.04.96), Claims (Family: none)	6 7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

“A”	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T”	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E”	earlier document but published on or after the international filing date	“X”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L”	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y”	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O”	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&”	document member of the same patent family
“P”	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
12 February, 2004 (12.02.04)Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14467

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 60-222442 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 November, 1985 (07.11.85), Claims; page 2, upper right column to lower right column (Family: none)	1-6 7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J.P.03/14467

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08F8/28, C08F299/00, C07C69/54, C07C69/734,
G03F7/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08F8/28, C08F299/00, C07C69/54, C07C69/734,
G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI(L), CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	E P 7 2 6 4 8 6 A 2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1996. 08. 14、特許請求の範囲、第27頁 & J P 9-152509 A、特許請求の範囲、第20頁 & U S 5 7 4 7 1 2 1 A	1-5
Y	J P 8-99968 A (三菱化学株式会社) 1996. 04. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6
A		7
Y	J P 6 0 - 2 2 2 4 4 2 A (三井石油化学工業株式会社)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

国際調査を完了した日

12. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	1985. 11. 07、特許請求の範囲、第2頁右上欄～右下欄 (ファミリーなし)	7